ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.
Année 1890-1891. N° 7.

SUR UN

NOUVEAU CORPS GAZEUX,

LE

PENTAFLUOCHLORURE DE PHOSPHORE.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe.

Présentée et soutenue, le 23 juillet 1891,

PAR

M. POULENC, Camille,
Licencié ès sciences physiques, ancien interne des Hôpitaux.

JURY : MM. MOISSAN, *Président.*
BOUCHARDAT, *Professeur.*
GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1890-1891. N° 7.

SUR UN

NOUVEAU CORPS GAZEUX,

LE

PENTAFLUOCHLORURE DE PHOSPHORE.

THÈSE

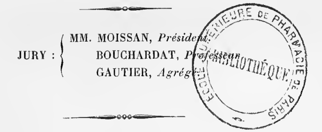
Pour l'obtention du Diplôme de Pharmacien de 1re classe.

Présentée et soutenue, le juillet 1891,

PAR

M. POULENC, CAMILLE,

Licencié ès sciences physiques, ancien interne des Hôpitaux.



JURY : MM. MOISSAN, *Président.*
BOUCHARDAT, *Professeur.*
GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. Planchon, Directeur, ✻, ❧ I.
A. Milne-Edwards, Asscsseur, Membre de l'Institut, O ✻, ❧ I.
E. Madoulé, Secrétaire, ❧ I.

PROFESSEURS.

MM. A. Milne-Edwards, Membre de l'Institut, O ✻, ❧ I....	Zoologie.
Planchon, ✻, ❧ I..................................	Matière médicale.
Riche, O ✻, ❧ I..................................	Chimie minérale.
Jungfleisch, ✻, ❧ I..............................	Chimic organique.
Le Roux, ✻, ❧ I.......................	Physique.
Bourgoin, ✻, ❧ I..................................	Pharmaeie galénique.
Bouchardat, ❧ I..................................	Hydrologie et Minéralogie.
Marchand, ❧ I....................................	Cryptogamic.
Prunier, ❧ I......................................	Pharmacie chimiquc.
Moissan, Membre de l'Institut, ✻, ❧ A...............	Toxicologie.
Guignard, ❧ I....................................	Botaniquc.
Villiers-Moriamé, ❧ A, *Agrégé, chargé de cours*....	Chimie analytique. (*Cours complémentaire.*)

Directeur et Professeur honoraire : M. Chatin, Membre de l'Institut, O ✻, ❧ I.
Professeur honoraire : M. Berthelot, Membre de l'Institut, G. O ✻, ❧ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Beauregard, ❧ I.
Villiers-Moriamé, ❧ A.
Leidié, ❧ A.
Gautier.

MM. Bouvier, ❧ A.
Bourquelot, ❧ A.
Béhal.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. Ouvrard : 1re année.....................	Chimie.
Lextreit, ❧ A : 2e année................	Chimie.
Quesneville, ❧ A. : 2e année............	Physique.
Radais : 3e année.......................	Mierographie.

Bibliothécaire : M. Dorveaux, ❧ A.

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

C. POULENC.



SUR UN

NOUVEAU CORPS GAZEUX,

LE

PENTAFLUOCHLORURE DE PHOSPHORE.

Dans son étude sur le pentafluorure de phosphore ([1]), M. Moissan a montré que, pour décomposer ce gaz en trifluorure de phosphore et fluor, il faut recourir à l'action d'étincelles d'induction d'une longueur de $0^m,15$ à $0^m,20$. Il a montré, en outre, que, chauffé au rouge avec du phosphore, ce gaz n'est pas attaqué et que, contrairement à ce que fournit le pentachlorure de phosphore, il ne donne pas avec les corps organiques de composés fluorés.

Ce pentafluorure de phosphore possède donc une grande stabilité, qui le différencie nettement du composé analogue chloré.

Nous avons pensé que, en présence de ce fait, il serait intéressant d'examiner l'ensemble des réactions présentées par un composé phosphoré pentavalent qui contiendrait tout à la fois du fluor et du chlore.

C'est dans ce but que nous avons repris l'étude détaillée du pentafluochlorure de phosphore, dont l'existence a été signalée par M. Moissan, dans l'action des composés halogènes sur le trifluorure de phosphore ([2]).

([1]) *Sur la préparation et les propriétés du pentafluorure de phosphore*, par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1490).

([2]) *Sur la préparation, les propriétés et l'analyse du trifluorure de phosphore*, par M. H. Moissan (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 433).

M. Moissan a observé, en effet, qu'en faisant arriver du trifluorure de phosphore dans du chlore, la couleur verte disparaît et qu'il se forme un nouveau corps gazeux.

Cette expérience, répétée en nous servant du dispositif de M. Berthelot, c'est-à-dire en superposant par ordre de densité croissante un flacon rempli de trifluorure de phosphore à un flacon rempli de chlore, nous a montré que ce nouveau composé gazeux possède une odeur piquante, qu'il répand à l'air d'abondantes fumées blanches, et qu'il est absorbé entièrement par l'eau qui le décompose en acide chlorhydrique, acide fluorhydrique et acide phosphorique.

La formation de ce composé peut être représentée par l'équation

$$\underbrace{PF^3}_{2^{vol}} + \underbrace{Cl^2}_{2^{vol}} = \underbrace{PF^3\,Cl^2}_{2^{vol}}.$$

Cette formule nous indique que le trifluorure de phosphore et le chlore, se combinant à volumes égaux, doivent éprouver une contraction de moitié, ce que nous avons tout d'abord cherché à vérifier.

Cette expérience, qu'il est facile de réaliser quand les gaz n'attaquent pas le mercure, exige pour le chlore un dispositif particulier.

Une éprouvette graduée, d'une capacité de 20^{cc}, est remplie de mercure et peut communiquer au moyen d'un robinet R avec une enceinte renfermant le gaz à introduire (*fig.* 1).

On a soin, au préalable, de faire passer dans l'éprouvette une petite quantité d'un liquide n'ayant aucune action sur les gaz réagissants et destiné à fonctionner comme couche isolante.

Dès qu'on établit la communication avec l'appareil producteur du gaz, le vide cessant d'exister dans l'éprouvette, le mercure descend et est remplacé aussitôt par un égal volume de gaz.

Ce procédé, comme on le voit, permet d'introduire dans l'éprouvette un volume gazeux déterminé sans le mettre en contact avec le mercure.

Fig. 1.



$11^{cc},2$ de chlore ayant été introduits de cette façon et mesurés, sur la cuve à mercure, en tenant compte de la température et de la pression, on ajoute un égal volume de trifluorure de phosphore.

On voit le volume total diminuer peu à peu et se décolorer entièrement.

Le volume final mesuré a été trouvé de $13^{cc},4$, au lieu de $11^{cc},2$ exigés par la théorie, les corrections relatives à la variation de température et de pression ayant été effectuées.

Plusieurs opérations, répétées dans les mêmes conditions, nous ont toujours donné des chiffres trop forts.

Quant au pentafluochlorure de phosphore ainsi formé, repris par l'eau, il a été entièrement absorbé, avec formation d'un abondant dépôt de silice indiquant la présence du fluorure de silicium dans notre gaz.

Une observation plus attentive du phénomène nous a permis de constater que, durant l'opération, il se forme, au sein de la petite colonne d'acide sulfurique, un dégagement gazeux, et que le dépôt de silice augmente proportionnellement à la durée du contact du pentafluochlorure de phosphore avec l'acide sulfurique.

Cet acide décompose donc le pentafluochlorure de phosphore, avec formation d'acide fluorhydrique et, par suite, de fluorure de silicium.

Quelques essais nous ayant montré que, même au contact du mercure, il est toujours possible d'obtenir un volume de chlore suffisant pour l'expérience, à condition d'en mettre un excès notable et d'opérer rapidement pour l'introduction du trifluorure de phosphore dans l'éprouvette, nous avons supprimé l'intervention des liquides isolants.

On remarquera d'ailleurs que, dans cette opération, la surface libre du mercure, une fois attaquée, empêche l'absorption du chlore d'être aussi rapide, et que le trifluorure de phosphore, ayant été introduit en dernier et ayant une densité supérieure à celle du chlore, joue, par conséquent, le rôle de couche isolante par rapport au mercure. Quant au chlore en excès, il est enlevé par agitation avec le mercure.

La lecture des volumes, faite dans ces conditions, après décoloration complète du gaz, nous a fourni les résultats suivants :

$6^{cc},5\ PF^3$ + excès de Cl.......	$6^{cc},8\ PF^3Cl^2$
$8,2\ PF^3$ + excès de Cl.......	$8,0\ PF^3Cl^2$
$7,4\ PF^3$ + excès de Cl.......	$7,15\ PF^3Cl^2$

On a tenu compte, dans ces diverses opérations, des variations de température et de pression survenues entre la lecture des volumes.

Ces résultats nous montrent que le volume final est sensiblement égal au volume du trifluorure de phosphore, c'est-à-dire à la moitié du volume total.

Ainsi se trouve vérifiée la contraction indiquée par l'équation

$$\underbrace{PF^3}_{2^{vol}} + \underbrace{Cl^2}_{2^{vol}} = \underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}}.$$

Toutefois, si l'on reprend ces différents volumes gazeux par l'eau, on observe que l'absorption n'est pas complète et qu'il reste un résidu variant de 1 à 2 pour 100, absorbable seulement par la potasse et correspondant par conséquent à une petite quantité de trifluorure de phosphore. La présence du trifluorure de phosphore s'explique par la propriété que présente le mercure de décomposer lentement, à la température ordinaire, le pentafluochlorure de phosphore, en trifluorure de phosphore gazeux et en chlore libre.

En effet, dès que le pentafluochlorure de phosphore est en contact avec le mercure, on voit la surface libre se ternir et se recouvrir d'une pellicule grisâtre, par suite de la formation de chlorure mercureux, du trifluorure de phosphore étant mis en liberté; or il est bien évident que, si l'on vient à multiplier les points de contact en agitant le gaz avec le mercure, on multipliera ainsi l'action décomposante en augmentant la production du trifluorure de phosphore.

L'expérience suivante nous en donne une démonstration très nette.

Un certain volume de pentafluochlorure de phosphore est agité une première fois avec du mercure.

Un échantillon de ce gaz ayant été prélevé, nous avons trouvé pour

			Pour 100.
$6^{cc},25$	$5^{cc},85$ PF^3Cl^2,	soit......	93,60 PF^3Cl^2
	0,40 PF^3	»	6,40 PF^3

Après une seconde agitation avec le mercure, on a obtenu pour

			Pour 100.
$5^{cc},9$	$\overset{cc}{4,9}$ PF^3Cl^2, soit......		83,05 PF^3Cl^2
	1,0 PF^3 »		16,94 PF^3

Après une troisième agitation du même gaz avec le mercure

			Pour 100.
$4^{cc},5$	$\overset{cc}{2,75}$ PF^3Cl^2, soit......		61,11 PF^3Cl^2
	1,55 PF^3 »		38,88 PF^3Cl^2

La conclusion s'imposait d'elle-même : le mercure décompose, à la température ordinaire, le pentafluochlorure de phosphore en trifluorure de phosphore et chlore libre.

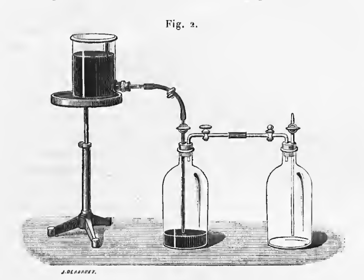
Nous ajouterons que la présence du trifluorure de phosphore dans le pentafluochlorure de phosphore n'infirme en rien les résultats trouvés précédemment relatifs à la contraction, un volume de trifluorure de phosphore se substituant à un volume égal de pentafluochlorure de phosphore.

Préparation. — Deux flacons A et B (*fig.* 2), d'égale capacité, environ 500^{cc}, sont munis d'un bouchon à deux trous, laissant passer deux tubes de verre à robinet, dont l'un arrive jusqu'au fond du flacon et l'autre affleure à la partie supérieure.

Ces deux flacons ayant été remplis, l'un de chlore et l'autre de trifluorure de phosphore, on les réunit de façon que le mercure, provenant d'un récipient spécial, s'écoule dans le flacon de trifluorure de phosphore en chassant le gaz, qui vient se diffuser à la partie supérieure du flacon de chlore : on voit, en effet, ce dernier se décolorer peu à peu, à mesure que la combinaison s'effectue. Les deux gaz s'unissant avec contraction de moitié et les deux récipients étant égaux, il est évident que la transformation totale aura eu lieu quand le flacon de trifluorure de phosphore sera entièrement rempli de mercure.

Il est bon, durant l'opération, d'interrompre de temps en temps les diverses communications, pour éviter une

Fig. 2.



trop grande élévation de température et un trop grand excès de pression.

Le pentafluochlorure de phosphore ainsi obtenu conserve une légère coloration jaunâtre due à un excès de chlore introduit en prévision d'assurer la complète transformation du trifluorure de phosphore et dont on se débarrasse en abandonnant le flacon pendant quelques jours sur la cuve à mercure.

Quant aux éléments réagissants, chlore et trifluorure de phosphore, ils ont été préparés, le premier par le procédé ordinaire et le second par le procédé de M. Moissan [1]. Nous signalerons toutefois, au sujet de la préparation du phosphure de cuivre, destiné à réagir sur le fluorure de

[1] *Nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et analyse de ce composé,* par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 272).

plomb, pour donner le trifluorure de phosphore, une légère modification du procédé.

Au lieu de faire réagir le phosphore blanc, desséché par du chlorure de calcium fondu, sur de la tournure de cuivre, dans une atmosphère de gaz inerte, nous nous sommes servi de limaille de cuivre et de phosphore rouge. Ces deux substances, intimement mélangées dans les proportions indiquées pour obtenir le phosphure de cuivre le plus riche, sont placées dans un ballon maintenu plusieurs heures au bain-marie et traversé par un courant continu de gaz acide carbonique. Le mélange est alors chauffé au bain de sable jusqu'à la température de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc : la combinaison s'effectue très tranquillement et l'on obtient ainsi un phosphure de cuivre très riche en phosphore, que l'on conserve sur l'acide sulfurique.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le pentafluochlorure de phosphore est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante et irritante, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches, et absorbé par l'eau bouillie qui le décompose. Les solutions alcalines, l'eau de baryte et l'eau de chaux l'absorbent de suite, de même que l'alcool et l'éther. Ce gaz n'attaque pas le verre quand il est sec et ne brûle pas à l'air.

Il se liquéfie sous la pression ordinaire, à une température voisine de — 8°.

Sa densité, déterminée au moyen de l'appareil de Chancel, nous a donné les nombres de 5,39 et 5,42, dont la moyenne est d'environ 5,40, la densité théorique étant de 5,46.

ACTION DE LA CHALEUR.

Nous nous sommes servi, pour étudier l'action de la chaleur sur ce corps gazeux, de cloches courbes, formant

un angle aigu, de façon à faire tremper la partie recourbée dans un bain d'huile ou de nitrates, à une température déterminée.

Jusqu'à 150°, l'action de la chaleur ne paraît apporter aucun changement dans la composition du pentafluochlorure de phosphore.

A partir de 200°, on voit se former sur les parois de la cloche un dépôt blanc, qui semble correspondre à une transformation de notre composé gazeux. Cette température ayant été maintenue pendant quelques heures et le volume mesuré après refroidissement, on observe, en effet, une diminution notable du volume. Traité par l'eau, le gaz est immédiatement absorbé; quant au dépôt, il est également soluble dans l'eau et nous a fourni les réactions du chlore et du phosphore.

La diminution de volume et la formation du pentachlorure de phosphore peuvent être représentées par l'équation

$$\underbrace{5\,PF^3Cl^2}_{10^{vol}} = \underbrace{3\,PF^5}_{6^{vol}} + 2\,PCl^5.$$

Elle nous montre, en effet, que, sous l'action de la chaleur, le pentafluochlorure de phosphore se transforme en pentafluorure de phosphore gazeux et pentachlorure de phosphore solide avec contraction des $\frac{2}{5}$ du volume total.

Nous ferons remarquer, à ce sujet, qu'il est assez curieux de voir se former, dans ces conditions, un composé tel que le pentafluorure de phosphore qui nécessite une transformation complète de la molécule, alors que le trifluorure de phosphore, chauffé au rouge dans une cloche en fer, ne se décompose même pas à cette température. Cette action est, d'ailleurs, identique à celle que M. Moissan [1] a si-

---

(1) *Sur le produit d'addition* $PhFl^3Br^2$ *obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore*, par M. Henri Moissan (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1348).

gnalée pour le bromofluorure de phosphore, qui, sous l'action d'une faible élévation de température, donne du pentabromure de phosphore cristallisé et du pentafluorure de phosphore gazeux.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ.

10^{cc} de pentafluochlorure de phosphore ayant été soumis à l'action de l'étincelle d'induction au moyen du dispositif de M. Berthelot, nous avons vu le volume diminuer peu à peu et les parois de l'éprouvette se recouvrir d'un enduit blanchâtre : cette action ayant été maintenue pendant plusieurs heures, le volume, mesuré après refroidissement complet, n'était plus que de $7^{cc},3$, immédiatement absorbables par l'eau. Quant au dépôt, il nous a donné, comme précédemment, les caractères du pentachlorure de phosphore.

L'action de l'étincelle d'induction nous conduit donc aux mêmes résultats que la chaleur : décomposition et transformation du pentafluochlorure de phosphore en pentafluorure et pentachlorure de phosphore.

Mais, ici, l'explication devient beaucoup plus simple. M. Moissan a montré, en effet, que, sous l'action de l'étincelle d'induction, le trifluorure de phosphore se décompose conformément à l'équation

$$5PF^3 = 3PF^5 + 2P.$$

Or il est permis de supposer, étant donnée l'instabilité du pentafluochlorure de phosphore, qu'il y a d'abord décomposition en chlore et trifluorure de phosphore, lequel se décompose à son tour en fluor et phosphore.

Ces trois éléments se trouvant libres en présence les uns des autres se groupent pour former les composés les plus stables, en donnant ainsi du pentafluorure et du pentachlorure de phosphore.

ACTION DES MÉTALLOIDES.

Hydrogène. — Le pentafluochlorure de phosphore, chauffé à 250° en présence de l'hydrogène, se transforme lentement en trifluorure de phosphore et acide chlorhydrique.

Soufre. — Le pentafluochlorure de phosphore, ayant été chauffé pendant plusieurs heures en présence du soufre fondu, c'est-à-dire de 111° à 115°, nous avons obtenu un gaz à odeur forte et désagréable, absorbable immédiatement par les solutions alcalines et plus difficilement par l'eau bouillie qui le décompose en acide fluorhydrique, acide phosphorique et hydrogène sulfuré.

La formation de ce composé paraît répondre à l'équation

$$PF^3Cl^2 + 3S = PF^3S + Cl^2S^2,$$

c'est-à-dire à la formation d'un nouveau composé gazeux, le sulfofluorure de phosphore, correspondant à l'oxyfluorure de phosphore découvert par M. Moissan.

Le dosage du soufre dans ce gaz nous ayant montré que, même au bout de plusieurs heures, la quantité du composé sulfuré ainsi formée est très faible, nous avons eu recours au sulfure d'antimoine qui, placé dans les mêmes conditions, devait nous donner du sulfofluorure de phosphore et du chlorure d'antimoine.

Nous pensions que, la formation de ce dernier composé, s'effectuant avec un dégagement de chaleur de 91^{cal} alors que le chlorure de soufre ne dégage que $8^{cal},8$, donnerait lieu à une réaction plus facile et plus complète.

L'expérience est venue confirmer ces vues.

Du pentafluochlorure de phosphore ayant été chauffé avec un fragment bien sec de sulfure d'antimoine, nous avons vu apparaître, vers 80°, sur les parois de l'éprouvette, un léger dépôt blanc nettement cristallisé.

La température ayant été portée à 100° et maintenue pendant quelques heures, nous avons observé, après refroidissement, que le volume gazeux n'avait pas sensiblement changé, mais qu'il possédait maintenant les différents caractères attribués précédemment au sulfofluorure de phosphore. Quant au dépôt, repris par une petite quantité d'eau, il s'y est dissous immédiatement; on a vérifié dans cette solution la présence du chlore et de l'antimoine.

La formation de chlorure d'antimoine corrélative de ce changement dans les propriétés du gaz paraît confirmer l'équation

$$3PF^3Cl^2 + Sb^2S^3 = 3PF^3S + 2SbCl^3.$$

Toutefois, en présence de l'intérêt présenté par cette réaction, dont la vérification devait nous permettre de conclure à l'existence définitive du sulfofluorure de phosphore, nous avons tenu à doser les différents éléments répondant à la formation de ces composés.

Malgré les nombreuses expériences tentées au sujet de cette réaction, nous n'avons jamais pu obtenir une transformation complète du pentafluochlorure de phosphore en sulfofluorure, ni isoler ce dernier composé, qui est absorbé, quoique moins facilement, par les mêmes dissolvants que le pentafluochlorure de phosphore.

Nous nous trouverons donc, pour l'analyse, en présence d'un mélange de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore. Voici le raisonnement qui nous a servi de base :

On calcule d'abord les quantités de soufre et de chlore qui correspondraient à un certain volume de ce mélange gazeux considéré comme formé uniquement soit de sulfofluorure, soit de pentafluochlorure de phosphore. Puis on dose successivement dans ce même volume le soufre et le chlore. Il est dès lors facile d'établir, au moyen d'une

simple proportion, les volumes de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore auxquels correspondent les quantités de chlore et de soufre trouvées dans le mélange gazeux et dont la somme, dans ce cas, devra être égale au volume du gaz à analyser.

Expérience.

$V = 12^{cc}$, $t = 12^\circ$, $H = 748^{mm}$.

Les quantités de soufre et de chlore calculées pour 12^{cc} de sulfofluorure de phosphore et 12^{cc} de pentafluochlorure de phosphore sont respectivement

S..............................	0,020
Cl..............................	0,0359

Le dosage du soufre et du chlore dans ce même volume nous donne

S..............................	0,0088
Cl..............................	0,0198

Les volumes de sulfofluorure et de pentafluochlorure de phosphore calculés pour ces quantités nous donnent pour

S = 0,0088........	$5^{cc},28$	de sulfofluorure de phosphore
Cl = 0,0198........	6,61	de PF^3Cl^2
Soit.......	V = 11,89	

La concordance de ce résultat avec celui qu'avait prévu notre hypothèse nous permet de conclure que nous sommes bien en présence d'un mélange de pentafluochlorure et de sulfofluorure de phosphore.

Phosphore. — Le phosphore, porté à 120° en présence du pentafluochlorure de phosphore, le décompose lentement en trifluorure de phosphore gazeux et chlorure de phosphore liquide.

ACTION DES MÉTAUX.

Sodium. — Le sodium, légèrement chauffé dans une cloche courbe, absorbe entièrement le pentafluochlorure de phosphore en donnant du chlorure, du fluorure et du phosphure de sodium. Cette masse, traitée par l'eau, s'y dissout en produisant un dégagement d'hydrogène phosphoré.

Magnésium. — Afin d'éviter que l'action du pentafluochlorure de phosphore sur les métaux ne se complique de l'action de ce gaz sur le mercure, nous avons employé le procédé suivant :

Des tubes de verre de 6^{mm} à 8^{mm} de diamètre, fermés à une extrémité, sont étirés de manière à enfermer un fil métallique introduit au préalable dans le tube (*fig.* 3). Ces

Fig. 3.



tubes sont abandonnés pendant plusieurs heures à l'étuve à 120°, puis remplis de pentafluochlorure de phosphore, à la manière d'un ballon à densité, c'est-à-dire après y avoir fait le vide aussi complètement que possible.

Ces tubes, fermés à la lampe, sont maintenus dans un bain d'huile à température constante pendant plusieurs heures.

Le gaz provenant de l'action du métal sur le pentafluochlorure de phosphore est recueilli dans une éprouvette graduée pour être analysé ultérieurement et le fil métallique est soumis à l'examen microscopique et chimique.

Nous avons trouvé, dans ces conditions, pour le magnésium, les résultats suivants :

Le volume gazeux recueilli étant $8^{cc},7$:

$8^{cc},1$ ont été immédiatement absorbés par l'eau et correspondent, par conséquent, au pentafluochlorure de phosphore non attaqué;

$0^{cc},6$ ont été absorbés seulement par la potasse et représentent le trifluorure de phosphore, provenant de l'action du magnésium à 180° sur le pentafluochlorure de phosphore.

Le fil métallique, observé sous le microscope, est recouvert d'une couche grisâtre et très déliquescente de chlorure de magnésium anhydre, qui se dissout au contact d'une petite quantité d'eau, dans laquelle il est facile de mettre en évidence la présence du chlore et du magnésium.

Aluminium. — Le volume gazeux recueilli étant de $6^{cc},4$,

$5^{cc},3$ ont été absorbés par l'eau,

$1^{cc},1$ par la potasse.

Le fil d'aluminium est recouvert d'un enduit ocreux et très déliquescent de sesquichlorure d'aluminium anhydre, qui se dissout dans l'eau. Cette solution présente les caractères du chlorure d'aluminium.

Fer. — Le volume gazeux recueilli étant de $7^{cc},6$,

$4^{cc},9$ ont été absorbés par l'eau,

$2^{cc},7$ par la potasse.

Le fil de fer est très attaqué et l'on aperçoit au microscope, par endroits, un enduit jaune verdâtre de chlorure ferreux. Traité par l'eau, cet enduit s'y dissout et, dans

la solution, on démontre l'existence du chlore par l'azotate d'argent, et celle du fer par le ferrocyanure de potassium.

Nickel. — Le volume gazeux étant de $6^{cc},8$,

$6^{cc},2$ ont été absorbés par l'eau,

$0^{cc},5$ par la potasse.

Le fil de nickel présente la couleur légèrement jaunâtre du chlorure de nickel anhydre. Traité par l'eau, le fil métallique reprend son éclat et colore faiblement la solution en vert. Cette solution présente, d'ailleurs, les caractères du chlore et du nickel.

Plomb. — Le volume gazeux étant de $9^{cc},2$,

$6^{cc},3$ ont été absorbés par l'eau,

$2^{cc},9$ par la potasse.

L'examen microscopique nous montre le fil métallique recouvert d'un enduit blanc de chlorure de plomb, qui se dissout dans l'eau bouillante. On a pu, dans cette solution, vérifier la présence du plomb et du chlore.

Étain. — Le volume gazeux étant de $8^{cc},3$,

$5^{cc},1$ ont été absorbés par l'eau,

$3^{cc},2$ par la potasse.

La lame d'étain paraît très fortement attaquée et présente, au microscope, de petits cristaux très brillants et très nets de protochlorure d'étain, qui ne tardent pas à tomber en déliquescence. Traités par l'eau, ces cristaux se dissolvent en donnant un léger précipité blanc, que l'acide chlorhydrique redissout aussitôt. L'addition de bichlorure de mercure donne un précipité gris de mercure métallique.

En résumé, ces résultats nous montrent qu'à 180° les métaux attaquent le pentafluochlorure de phosphore pour donner des chlorures anhydres et du trifluorure de phosphore.

Eau. — Une trace d'eau ayant été introduite dans le pentafluochlorure de phosphore sous forme d'un petit fragment de papier à filtre légèrement humide, nous avons vu

le volume augmenter brusquement et devenir plus du double du volume primitif.

Voici les chiffres obtenus dans diverses expériences :

8,4 cc de PF^3Cl^2 ont donné un volume de	......	18,3 cc
6,1 »	......	14,5
7,6 »	......	16,2

Traité par une nouvelle quantité d'eau, le volume gazeux a été immédiatement absorbé. Ce phénomène, qui peut être représenté par l'équation

$$\underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}} + H^2O = \underbrace{PF^3O}_{2^{vol}} + \underbrace{2HCl}_{4^{vol}},$$

consiste à admettre qu'en présence d'une molécule d'eau le pentafluochlorure de phosphore se transforme en oxyfluorure de phosphore gazeux et acide chlorhydrique gazeux, dont le volume total doit être trois fois plus grand que le volume primitif. Les résultats précédents prouvent qu'il paraît bien en être ainsi, car, si l'augmentation de volume observée n'atteint pas le chiffre théorique, c'est qu'il est presque impossible, quand il s'agit de quantités si infimes, d'introduire la quantité d'eau strictement nécessaire à la réaction, l'excès ou le défaut amenant dans tous les cas une diminution du volume théorique.

Quant à l'absorption de l'oxyfluorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique gazeux par l'eau, elle est en tout conforme aux propriétés de ces deux corps.

L'action ménagée de l'eau sur le pentafluochlorure de phosphore peut donc être représentée par les deux phases suivantes :

La première, intéressant seulement la partie mobile du pentafluochlorure de phosphore et donnant lieu à sa transformation en oxyfluorure de phosphore, avec élimination d'acide chlorhydrique

$$PF^3Cl^2 + H^2O = PF^3O + 2HCl.$$

La seconde portant sur la molécule entière de l'oxyfluorure de phosphore qu'elle décompose en acide fluorhydrique et acide phosphorique

$$PF^3O + 3H^2O = PO^4H^3 + 3HFl.$$

Gaz ammoniac. — Lorsqu'on fait arriver du gaz ammoniac dans du pentafluochlorure de phosphore, il se produit d'abondantes fumées blanches qui se déposent sur les parois de l'éprouvette. Le volume éprouve en même temps une notable diminution.

Or on se rappelle que l'action du gaz ammoniac sur le pentachlorure de phosphore donne lieu à un composé blanc solide, qui est la chlorophosphamide représentée par la formule $P\left\{\begin{matrix}Cl^3\\(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$.

Il était donc naturel de penser que le composé obtenu dans des conditions analogues avec le pentafluochlorure de phosphore devait avoir une composition semblable, et qu'il devait correspondre par conséquent à la fluorophosphamide $P\left\{\begin{matrix}F^3\\(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$.

La formation de ce composé peut être, en effet, représentée par l'équation

$$\underbrace{PF^3Cl^2}_{2^{vol}} + \underbrace{4AzH^3}_{8^{vol}} = \underbrace{PF^3(AzH^2)^2}_{0^{vol}} + \underbrace{2AzH^4Cl}_{0^{vol}}.$$

Cette équation nous montre que, pour que cette réaction ait lieu, il faut que le volume de gaz ammoniac employé soit quatre fois plus grand que celui du pentafluochlorure de phosphore, et que le volume gazeux total diminue jusqu'à devenir nul.

Nous avons cherché à réaliser ces différentes conditions dans l'expérience suivante : $9^{cc},8$ de pentafluochlorure de phosphore ayant été introduits dans une cloche

graduée sur la cuve à mercure, nous avons ajouté du gaz ammoniac jusqu'à ce que le mercure, montant peu à peu dans l'éprouvette, la remplisse entièrement. Le volume de gaz ammoniac employé pour arriver à ce résultat a été de $38^{cc},4$ au lieu de $9^{cc},8 \times 4 = 39^{cc},2$, exigés par la théorie pour satisfaire à l'équation ci-dessus.

Une seconde expérience nous a donné $29^{cc},8$ d'AzH^3 au lieu de $30^{cc},4$.

La concordance de ces résultats avec la théorie nous permet de conclure à la formation de la fluorophosphamide, représentée par la formule $PF^3(AzH^2)^2$.

Ce composé, qui est la première amide fluorée que l'on connaisse, n'a pu être isolé du chlorhydrate d'ammoniaque qui l'accompagne dans sa formation.

Quoi qu'il en soit, la substance blanche ainsi obtenue est soluble dans l'eau. Elle se transforme, sous l'action de la chaleur, en un résidu blanc, grenu, insoluble dans l'eau, et que nous croyons être le phospham de Gerhardt. Ce résidu nous a donné, en effet, les réactions caractéristiques du phospham.

Traité par la potasse à chaud, il dégage de l'ammoniaque, et dans la liqueur, rendue acide, on a pu mettre facilement en évidence la présence du phosphore.

Alcool. — L'alcool anhydre absorbe le pentafluochlorure de phosphore. Sa solution possède alors une odeur piquante et particulière, due au mélange de chlorure et de fluorure d'éthyle. Il brûle avec une flamme éclairante, bordée de vert, et laisse un résidu blanchâtre que l'analyse nous a démontré être de l'acide phosphorique.

Analyse.

Nous indiquerons tout d'abord les quelques précautions que nous avons dû prendre pour éviter la décompo-

sition du pentafluochlorure de phosphore par une trace d'humidité.

Le mercure employé est desséché, à plusieurs reprises, sur l'acide sulfurique et les éprouvettes sont maintenues pendant plusieurs heures à l'étuve à 150°. Ces éprouvettes, abandonnées à un refroidissement lent, sont ensuite remplies de mercure bien sec et portées sur la cuve à mercure.

On introduit alors dans l'éprouvette une certaine quantité de pentafluochlorure de phosphore dont on note avec soin le volume, la température et la pression.

On traite ce gaz par une petite quantité d'eau bouillie et on mesure le volume absorbé : ce volume nous donne le volume du gaz à analyser. Quant à la solution qui renferme, comme nous l'avons vu, les acides chlorhydrique, fluorhydrique et phosphorique, on la recueille dans un vase en platine, on lave à plusieurs reprises l'éprouvette et le mercure ayant servi à l'expérience et on réunit ces eaux de lavage à la solution primitive. On précipite alors l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique à l'état de chlorure et de phosphate d'argent, ce dernier étant redissous par addition d'acide azotique dans la liqueur.

Le chlorure d'argent, séparé par filtration, est séché et pesé d'après les procédés connus.

La solution, renfermant encore l'acide phosphorique et l'acide fluorhydrique, est traitée par la liqueur molybdique, qui donne un précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Ce précipité, redissous par un excès d'ammoniaque, est neutralisé par l'acide azotique jusqu'à apparition de trouble persistant et additionné d'un excès de mixture magnésienne. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien ainsi formé est abandonné pendant douze heures dans un vase couvert, puis filtré, lavé à l'eau ammoniacale,

séché et calciné. Du poids de pyrophosphate de magnésie obtenu, on déduit le poids du phosphore contenu dans le volume gazeux.

Quant au fluor, il est dosé par différence.

Première expérience.

$V = 30^{cc}$, $t = 13°$, $H = 752^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	43,94
Phosphore	19,12
Fluor (par différence)	36,94

Deuxième expérience.

$V = 19^{cc}$, $t = 9°$, $H = 753^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	44,16
Phosphore	18,97
Fluor (par différence)	36,87

Troisième expérience.

$V = 17^{cc},5$, $t = 16°$, $H = 747^{mm}$.

	Pour 100.
Chlore	44,38
Phosphore	19,21
Fluor (par différence)	36,41

Ces résultats conduisent à attribuer au pentafluochlorure de phosphore la formule PF^3Cl^2, les chiffres théoriques calculés pour cette formule étant les suivants :

	Pour 100.
Chlore	44,65
Phosphore	19,51
Fluor	35,84
	100,00

CONCLUSIONS.

En résumé, l'action du chlore sur le trifluorure de phosphore donne le pentafluochlorure de phosphore, composé gazeux, doué d'une odeur piquante, répandant à l'air d'abondantes fumées blanches; il est entièrement absorbé par l'eau qui le décompose. Les solutions alcalines et l'alcool l'absorbent également.

La densité déterminée, au moyen de l'appareil de Chancel, est de 5,40, la densité théorique étant de 5,46.

Il se liquéfie sous la pression ordinaire à une température de — 8°.

Le soufre en vapeur s'y combine en donnant le sulfofluorure de phosphore PF^3S, composé gazeux à odeur forte et désagréable, absorbé de suite par les solutions alcalines et plus difficilement par l'eau qui le décompose.

Le phosphore porté à 120°, en présence du pentafluochlorure de phosphore, lui enlève ses deux atomes de chlore pour former du trifluorure de phosphore gazeux et du trichlorure de phosphore liquide.

Le sodium fondu l'absorbe entièrement. Les métaux tels que le magnésium, l'aluminium, le fer, le nickel, le plomb et l'étain, portés à 180°, attaquent ce gaz avec formation de chlorures anhydres et de trifluorure de phosphore.

Le mercure est attaqué, à la température ordinaire, par le pentafluochlorure de phosphore qu'il décompose en chlorure de mercure et trifluorure de phosphore. Cette action démontre l'instabilité des deux atomes de chlore fixés sur le trifluorure de phosphore.

Une petite quantité d'eau le décompose en oxyfluorure de phosphore gazeux et acide chlorhydrique gazeux, l'addition d'une nouvelle quantité d'eau décomposant l'oxyfluorure de phosphore en acide fluorhydrique et phosphorique.

Le gaz ammoniac se combine, à la température ordinaire, au pentafluochlorure de phosphore, pour donner naissance à un nouveau composé solide : la fluorophosphamide $PF^3(AzH^2)^2$.

L'analyse nous conduit à attribuer au pentafluochlorure de phosphore la formule PF^3Cl^2.

L'ensemble de ces propriétés nous démontre que le pentafluochlorure de phosphore, qui présente au point de vue de la saturation du phosphore la même composition que le pentafluorure et le pentachlorure de phosphore, diffère notablement du premier de ces composés. Tandis que le pentafluorure de phosphore jouit d'une grande stabilité, le gaz que nous avons étudié se dédouble avec facilité en chlore et trifluorure de phosphore.

La mobilité de ses deux atomes de chlore le rapproche donc du pentachlorure de phosphore, dont il possède d'ailleurs les principales réactions.

Vu et permis d'imprimer :
LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

Vu, bon à imprimer :
LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
H. MOISSAN.



Vu : LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
G. PLANCHON.

17584 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
17584 Quai des Grands-Augustins, 55.